

## <報文>硫酸焼滓微粒子の沈降に及ぼす電解質の影響について

著者	和田 正美, 眞島 宏, 橋本 敏雄
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	10
号	2
ページ	121-131
発行年	1955-03-31
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32220">http://hdl.handle.net/10097/32220</a>

# 硫酸燒滓微粒子の沈降に及ぼす電解質の影響について

和田正美\* 眞島 宏\* 橋本敏雄\*

Effect of Electrolytes on the Sedimentation of Fine Particles of Pyrite Cinder.  
By Masayoshi WADA, Hiroshi MAJIMA and Toshio HASHIMOTO.

With a view to making contributions to the fundamental study of the reclamation of media in dense-media separation, the relation between the sedimentation of suspended particles and the stability of suspensions was considered, and the effect of electrolytes, such as NaCl, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, and NaOH, on the sedimentation of fine particles of pyrite cinder, minus 325-mesh in size, in dilute suspensions under the conditions corresponding to those during the constant settling period in thickening was investigated in an automatic sedimentation balance. The results obtained were as follows:

(1) The stability of suspensions was defined as the total sum of the potential energies of suspensions in every instant.

(2) The equations expressing the relation between the settling time and the quantity of particles in suspension and that between the settling time and the potential energy of particles in suspension were theoretically derived.

(3) To compare the stabilities of two suspensions, the relative stability, defined by the ratio of two values of time integral of the quantity of particles in suspension in every instant, was proposed.

(4) It was suggested that the stabilities of various suspensions would be compared by those of ideal suspensions of homogeneous particles, Reynolds numbers of which would be used as the criteria with advantage. It was, however, pointed out that the difference in densities of medium solid and medium liquid should be considered.

(5) It was observed that the sedimentation curve was somewhat changed with the variation of concentration of suspensions. Hence the stability should be compared for two suspensions at the same concentration.

(6) The fine particles of pyrite cinder were observed to be fairly flocculated in pure water even in extremely dilute concentrations.

(7) The effect of electrolytes on the behaviour of particles coarser than colloidal particles was very similar to that of colloidal particles.

(8) BaCl<sub>2</sub> or Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O was a good dispersing agent for the fine particles of pyrite cinder, and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O was a good flocculating agent. But Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O acted as a flocculating agent at lower concentrations.

(Received Nov. 25, 1954)

## 1. 緒 言

重液選鉱法は近年急速な発展を遂げ、此の分野に於ける研究も次第に活潑に行はれるようになったが、重液選鉱の現象は複雑であるため、基礎的な研究は未だその數も少く、その成果はむしろ今後に俟たねばならない現状である。就中重液の諸性質の解明は重液選鉱法の発展にとつて極めて重要な問題である。

蓋し懸濁重液が鑛石の分離に用いられる場合、それが安定でなければならないことは云ふまでもないが、他方それが有効に回収されるためには粒子が速かに沈降する事が必要條件である。このことは種々な回収方法、例えば濃縮槽、サイクロン等の何れを採用する場合にも常に云い得る事である。

膠質粒子或は粒度がそれよりは更に大なる分散粒子の懸濁液に對して電解質が大なる影響を與え、粒子の沈降速度を變化させることはよく知られているが、<sup>1)~5)</sup> このことは懸濁重液の回収に

選鉱製錬研究所報告 第204號

\* 東北大學選鉱製錬研究所

1) 鮫島實三郎：膠質學。9版(1953), 396, 399, 360.

2) 駒形作次：界面電氣化學概要。(1948), 19.

3) 加藤二郎：界面電解。(1939), 13.

4) 中久木潔, 村岡徹介：重液選炭。(1951), 43, 39.

5) 川島與志雄：山陽技術, 6(1951), 102.

於ても可成り重要な役割を演ずるものと考へられる。

著者等の研究室に於ては數年來重液選鑛法の基礎的並びに工業化に關する實驗的研究を行つて來たが、<sup>6)~15)</sup> 本報に於ては重液材の回収に就ての基礎的な資料を與えるため、懸濁粒子の沈降と懸濁液の安定性との關係につき考察し、從來の安定性表示法に對し検討を加え、基礎的な立場からする安定度の定義を用いて、重液材としての硫酸燒滓の微粒子の沈降に及ぼす各種電解質の影響に就て調べたものである。但し以下の實驗に於ては粒子の沈降過程に普通に見られる二つの期間としての等速沈降期間(constant settling period)と壓縮沈降期間(compact settling period)<sup>16)</sup>の中の前者即ち固體の濃度が低く粒度が細かい場合を取扱つたものである。

## 2. 懸濁液の安定性に関する理論的考察

懸濁液の安定性については、特に膠質溶液に對して多數の研究成果が擧げられているが、膠質粒子よりも粗大な粒径をもつ微粒子が懸垂した懸濁液例へば鑛泥或は重液選鑛法に於ける懸濁重液に對しては多くの研究がなされているにも拘らず、懸濁液の安定性を論じたものは少く、又安定度の測定或は表現の方法に難點を有し、更に進んだ研究が望まれるのである。

膠質學では膠質溶液の安定度をその膠質を凝析沈澱させるのに必要な電解質の最小濃度を以て表はし、これを凝析價と稱している。<sup>1)</sup> 然し吾々が對象とする更に粒度の大きい懸濁液では膠質の場合と少しく様子が異なつて來る。即ち懸濁液では重力の作用により粒子が絶えず沈降している爲に、膠質の場合に用いられる凝析價のような尺度を適用することは不可能と考えられる。

Coe 及び Clevenger,<sup>17)</sup> 松野<sup>18)</sup> 等は懸濁液中の粒子の沈降を沈降層の上部の境界面の沈下速度で表はしており、これが一般に廣く懸濁液の安定性の尺度として用いられているようである。水渡等<sup>19)</sup>は沈降法を用いて粒度分布を測定する場合に、電解質によつて粒度分布曲線の形が影響を受ける事を報じているが、この粒度分布曲線の形の變化から安定度を知ること可能であろう。宮脇<sup>20)</sup>は Andreasen のピベット法を用いて沈降による液中の固體濃度の變化から、懸濁液の沈降速度と電解質との關係、或は初期固體濃度と沈降速度との關係に就て報じている。中久木等<sup>4)</sup>は懸濁液の安定度が重液選炭法に於て重要な要素であること、及び安定度に對する電解質の影響等に就て述べているが、安定度の定義そのものに就ては明瞭な説明を與へていない。又 M<sup>C</sup> Millen 等<sup>21)</sup>は振子型の沈降管を用い、振子の週期の變化から懸濁液の重心の移動速度及び粒径一定としての沈降速度を求め、此れによつて安定度を比較する事が出來ると述べている。津田<sup>22)</sup>は固體懸濁重液の研究に於て、DeVaney のコンシストメーターの細管より流出する瞬間の懸濁液の比重と理論的に安定な鑛液の比重との差を後者で割つた値を安定度とし、之が零になるとき懸濁液が安定するものとしている。即ち

- 6) 和田正美：日本鑛業會春季講演會。(1949, 4).
- 7) 衛藤重孝：選研彙, 5 (1949), 6.
- 8) 平野仁士：日本鑛業會春季講演會。(1950, 4).
- 9) 和田正美：特許 184,027 (1950, 7).
- 10) 和田正美：重液選鑛, 日本鑛業會技術叢書, 第7輯(選鑛2). (1952), 38, 47, 附31, 附41.
- 11) 和田正美, 平野仁士, 松本忠吾：日本鑛業會春季講演會。(1951, 4).
- 12) 和田正美, 平野仁士：日本鑛業會春季講演會。(1951, 4).
- 13) 和田正美, 平野仁士：特許 194,402 (1952, 5).
- 14) 和田正美, 本間寅二郎：選研彙, 9 (1953), 59.
- 15) 和田正美, 眞島宏：選研彙, 10 (1954), 9.
- 16) 大山義年：最近の化學工學。(1950), 165.
- 17) Coe, H.S. and G.H. Clevenger : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 55 (1916), 356.
- 18) 松野榮治：北海鑛, 6 (1950), 1.
- 19) 水渡英二, 荒川正文：京大化研報, 22 (1950), 7.
- 20) 宮脇猪之介：秋田大地下資源研, 10 (1953), 59.
- 21) McMillen, J.H., L.F. Statzman and J.E. Hedrick : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13 (1941), 475.
- 22) 津田 茂：水曜, 11 (1943), 335.

$$S = \frac{A-B}{B}$$

$S$ : 測定器内の懸濁液の安定度

$A$ : 流出管内の懸濁液の比重

$B$ : 理論的に安定な懸濁液の比重

又最近金澤等<sup>23)</sup>は沈降度係数なるものを提唱し、これを以つて沈降の遅速を表はしているが、此の表現方法は厳密には  $\log(m_0/m_t)$  が  $t$  に比例する場合にのみ適用出来るものであろう。

$$K = \frac{1}{St} \log \frac{m_0}{m_t}$$

但し  $K$ : 沈降度係数,  $\text{cm}^{-1}\text{sec}^{-1}$

$m_0$ : 懸濁液の最初の濃度,  $\text{gml}^{-1}$

$m_t$ :  $t$  sec 後の深さ  $S$  cm の濃度,  $\text{gml}^{-1}$

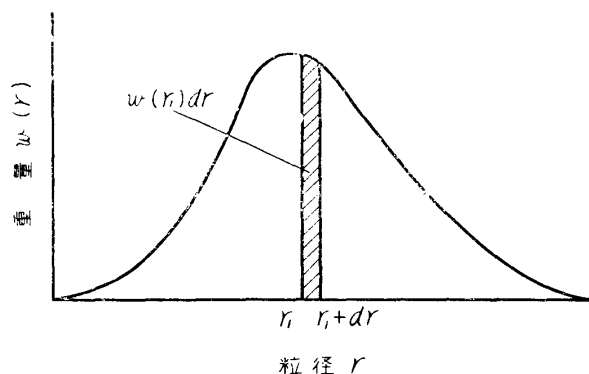
以上懸濁液の安定度を表はす尺度として現在迄に用いられて来た表現法、或は安定度を表はす事が可能と考へられる方法等に就いて検討したが、これらの方法の適用には種々難點があるため、著者等は沈降天秤法に最も適當した合理的且簡易な表示法を新たに提唱し、これによつて實驗結果の比較検討を行うこととした。

本表示法の理論的な根據は一般に重液選鑛法における選別効果、浮游選鑛法に於ける鑛泥の處理、或は化學工業等に於ける微粒子處理等の問題に關聯する懸濁液の安定性にも適用し得るものであつて、このような安定度に対しても明瞭な定義を與へるものである。

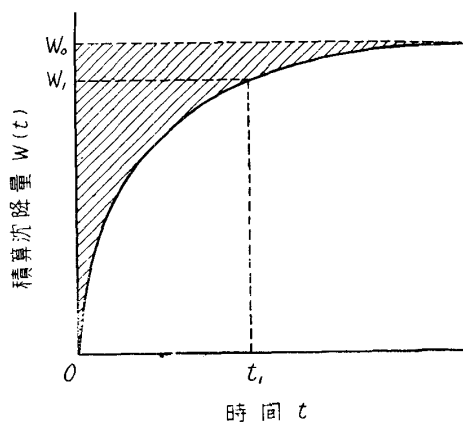
理論的に安定度の尺度として最も基礎的であると考えられるものは位置のエネルギーであろう。そこで懸濁液の安定性を次の如く定義してみる。即ち「懸濁液が各時間に於て有する位置のエネルギーの總和をもつて懸濁液の安定度を表はし、この値の大なる場合安定度が高いとする。」

以上の如く安定度の尺度として位置のエネルギーが重要なものであるにしても、懸濁液の微粒子が任意の時刻に於て有する全位置のエネルギーを直接知することは容易でない。然し位置のエネルギーの變化と最も密接な關係を有し、且測定が極めて容易なものの一つとして任意の時刻に於ける懸濁液微粒子の殘留浮游量を取りあげることは可能である。この浮游量と全位置のエネルギーとの關係が明確であれば、浮游量を位置のエネルギーの代りに安定度の尺度として用ひることも可能な筈である。そこで先づ浮游量の時間的變化と全位置のエネルギーの時間的變化の相互關係につき考察を加えた。

今粉末粒子の重量分布がその半径の函數  $w(r)$  で表はされるものとする。第1圖に於て曲線  $w(r)$  と横軸の間の斜線で示された部分の面積は半径が  $r_1$  と  $r_1+dr$  との間にある粒子の重量



第1圖 粒度分布曲線



第2圖 沈降曲線

$w(r_1) dr$  を表はす。此の様な粒度分布状態を有する粉末を液中に一様に分散させれば時間と共に粒子は沈降するが、液底に沈積する粉末粒子の重量が時間と共に増加する状態は第2圖に示す曲

23) 金澤一雄, 小林義弘: 水曜, 12 (1954), 371.

線  $W(t)$  即ち沈降曲線で表はされる。

これらの函数  $W(t)$  と  $w(r)$  との関係について Odén<sup>24), 25)</sup> は次式を導いている。

$$W_s = \int_{r=\sqrt{h/Ct_1}}^{r=\infty} w(r)dr + \frac{Ct_1}{h} \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} w(r)r^2dr \quad \dots\dots\dots(1)$$

茲に  $W_s$ : 任意の時刻  $t_1$  に於ける粒子の沈降量

$r$ : 粒子の半径

$h$ : 液柱の高さ

$w(r)$ : 粒子の粒度分布を表わす函数

$C = 2g(d_1 - d_2)/9\eta$

$g$ : 重力の加速度

$d_1$ : 粒子の密度

$d_2$ : 媒液の密度

$\eta$ : 媒液の粘性係数

(1)式に於ける第1項は或時刻  $t_1$  に於ては  $r_1 = \sqrt{h/Ct_1}$  より大なる半径の粒子は全部沈降し盡す事より, 又第2項は之より小なる半径の粒子は一部分沈降し残部は尚液中に浮游する事より導びかれる。

他方各時刻に於ける残留浮游量  $W_F$  は  $t_1$  に於ては

$$W_0 = W_s + W_F$$

又

$$W_0 = \int_{r=0}^{r=\infty} w(r)dr$$

但し  $W_0$ : 粒子の全重量

であるから, 次式の如く表はされる。

$$W_F = \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} w(r)dr - \frac{Ct_1}{h} \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} r^2 w(r)dr \quad \dots\dots\dots(2)$$

次に此等の浮游粒子の持つ位置のエネルギーを求めるには,  $r > \sqrt{h/Ct_1}$  なる粒子は  $t_1$  迄に全部沈降し盡くす故,  $t_1$  に於ては  $r \leq \sqrt{h/Ct_1}$  なる粒子についてのみ考えればよいが, 粒径が  $\sqrt{h/Ct_1}$  より小なる  $r_1$  から  $r_1 + dr$  までの粒子  $w(r_1)dr$  が一様に分散したまゝ, 一樣の速度で沈降すれば  $t_1$  後には液底より  $Cr_1^2 t_1$  迄の高さの粒子は全部沈下し, 粒子の浮游する液中の高さは液底より  $h - Cr_1^2 t_1$  となる。  $w(r_1)dr$  の中まだ沈降せず浮游してる分は  $(h - Cr_1^2 t_1/h)w(r_1)dr$  であり, 此の粒子群のもつ位置のエネルギーは

$$\frac{g(h - Cr_1^2 t_1)^2}{2h} w(r_1)dr \quad \dots\dots\dots(3)$$

である。故に上式を  $r=0$  から  $r=\sqrt{h/Ct_1}$  まで積分すれば時刻  $t_1$  に於ける浮游粒子の持つ位置のエネルギーが求まる。

$$E_F = \frac{g}{2h} \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} (h - Cr_1^2 t_1)^2 w(r)dr \quad \dots\dots\dots(4)$$

又一方粒子の沈降によつて位置のエネルギーの損失が起るのであるから, 或任意の時刻における位置のエネルギーは, 残留浮游量の函数で表はされる筈である。即ち

24) Odén, S.: Kolloid-Z. 18 (1916), 33.

25) Odén, S.: Kolloid-Z. 26 (1920), 100.

$$E_F = \phi(W_F) \dots\dots\dots (5)$$

であり、 $E_F$  及び  $W_F$  は夫々 (4), (2) 式に示す様に単調減少函数であるから  $E_F$  は  $t$  の増加即ち  $W_F$  の減少と共に減少する。故に懸濁液の安定度は位置のエネルギーの代りに残留浮游量  $W_F$  で比較しても差支へない筈である。そこで各時刻に於ける残留浮游量を  $t=0$  から  $t=\infty$  まで積分した値、即ち第2圖の斜線を以て示した沈降曲線上の残留浮游量に對應する面積をもつて安定度を表わすものと定義する。茲に斜線部分の面積即ち楔形面積は次式によつて示される。

$$A = \int_{t=0}^{t=\infty} W_F dt = \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} \int_{t=0}^{t=\infty} w(r) dr dt - \frac{Ct_1}{h} \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} \int_{t=0}^{t=\infty} r^2 w(r) dr dt \dots (6)$$

今2つの懸濁液 (I) 及び (II) があつて、(I) が (II) よりも安定であるときは、先の定義より

$$\int_{t=0}^{t=\infty} W_{FI} dt > \int_{t=0}^{t=\infty} W_{FII} dt$$

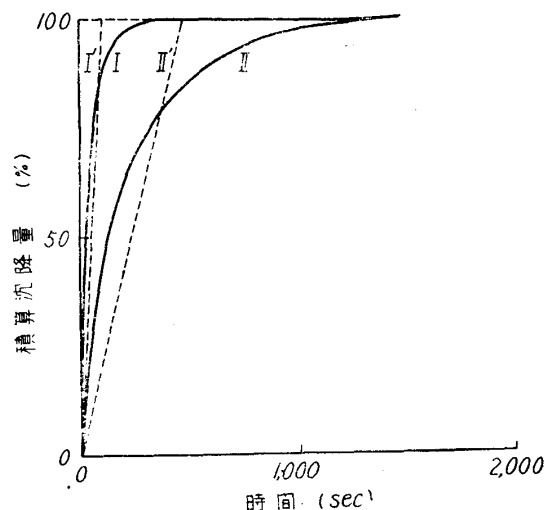
即ち

$$A_I > A_{II}$$

となる。任意の時刻に於ける懸濁液の安定度は先にも述べた如く、その時刻における残留浮游量によつて表はされることはいふまでもないが、懸濁液の系全體としては楔形面積  $A$  が大なるほど安定度が高いと云ふ事が出来る。即ち2つの沈降曲線が途中互に交ることがある場合にも定義によれば、面積  $A$  の大なるものがより安定な懸濁液である。而してこれらの懸濁液の安定度は  $A_{II}/A_I$  なる比によつて比較することができる。

媒液として蒸留水を使用した場合の楔形面積を  $A_0$ 、蒸留水に各種試薬を加えた液を使用した場合のそれを  $A_i$  とすれば、 $A_i/A_0$  は溶液に加へられた各種試薬が懸濁液の安定性に與へる効果を明示するものである。よつて  $A_i/A_0$  を相對安定度 (relative stability) と名づけることとした。相對安定度なる尺度は廣義には、 $A_0$  として蒸留水のみならず任意の溶液を用いた場合の楔形面積をも適用しうるのである。若し懸濁材の種類が異つた場合には  $A_0$  は當然異つてくる筈である。それらの相互關係を明かにすることは必要であり、これによつて異種の懸濁液の安定度を相互に比較することも可能となる。著者等はこのことは或る懸濁液が示す楔形面積と同じ楔形面積を有する同比重の大いさ均一な球形粒子の Reynolds 數  $R_i$  と他の懸濁液について考えた  $R$  を比較することによつて可能であると考え、今これを例示すれば第3圖の如く、曲線 I は -325 mesh 硫酸燒滓 15g の蒸留水中の沈降曲線、曲線 II は同じく -325 mesh パイレックスガラス 21g の沈降曲線であり、I', II' は夫々その直線上の面積が I 及び II の沈降曲線上の面積に等しい様な、比重が夫々硫酸燒滓或はパイレックスガラスに等しい均一球の理論沈降曲線であつて、此の直線に相當する球の Reynolds 數或は球徑を今後懸濁材の平均 Reynolds 數或は平均球徑と呼ぶことにする。而して同一懸濁材に於ては平均 Reynolds 數の小なる程懸濁液が安定である事は當然であるが、上記平均 Reynolds 數  $Rem$  と理論沈降曲線の沈降完了時刻  $t$  との間には

$$Rem = \sqrt{\frac{18d_2^2 h^3}{(d_1 - d_2) g \eta t^3}} \dots\dots\dots (7)$$



第3圖 沈降曲線と Reynolds 數

- I : -325 mesh 硫酸燒滓 15g
- I' : I に對應する理論沈降曲線,  $Rem = 0.020$
- II : -325 mesh パイレックスガラス 21g
- II' : II に對應する理論沈降曲線,  $Rem = 0.0034$

なる關係があり、このため比重の異なる物質の安定性を比較する場合には Reynolds 數の尺度が異なる故、同一尺度で表わすには平均 Reynolds 數の値に  $(d_1 - d_2)^{1/2}$  を乗ぜねばならない。

### 3. 實 驗 方 法

#### i) 試 料

試料としては日本鑛業株式會社日立鑛業所産の硫酸燒滓を乾式磨鑛し, その 325mesh 篩下を使用した. その比重は 20.0°C に於て 4.488 で, 主要化學成分は第1表に, 又 Davis 磁選機による種々の強さの磁場に於ける磁性分回収率は第2表に示す. 又之をライツ社製ウルトラパーク

第1表 硫酸燒滓主要成分

Fe(%)	S(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Cu(%)
58.49	1.13	6.05	1.40	0.07

第2表 試料中の磁性分

磁場の強さ (oersted)	磁性分回収率 (%)
445	40.69
640	55.83
855	68.97
1,045	70.10
1,240	70.59

第3表 顯微鏡法による試料の粒度分析  
(×250)

粒 徑 ( $\mu$ )	積 算 重 量 (%)
44~14	86.90
≥12	91.33
≥10	93.82
≥8	95.96
≥6	98.33
≥4	99.64
≥2	99.98
< 2	0.02
試 料 總 數	444個

選鑛顯微鏡によつて寫眞撮影し, 粒子を球形と假定してその平均直徑から粒度分布を算出した結果を第3表に示す.

懸濁媒液としては蒸溜水を, 試薬としては何れも市販の特級品を用いたが, 試薬は豫め濃度 0.1 或は 0.2mol/l の溶液とし, 必要に應じてピペットでその一定量を測り取つて懸濁液の中に加へた.

#### ii) 測定装置及び測定方法

沈降法による粒度分布の測定は既に多くの研究者によつてなされており, 沈降曲線を得るための主要方法<sup>19), 26), 27)</sup>には (a) ピペット法,<sup>20)</sup> (b) 壓力法,<sup>28), 29)</sup> (c) 比重計法,<sup>30)</sup> (d) 天秤法,<sup>19), 24), 25), 31)~33)</sup> (e) 振子法,<sup>21)</sup> (f) 光學法,<sup>34), 35)</sup> (g) 靜電容量法<sup>36), 37)</sup> 等があるが, 本實驗では天秤法を利用した島津製作所製自動粒度測定器を使用した. 本装置の仕様については水渡等<sup>19)</sup>が詳細な説明を行われているので, 茲ではその機構の梗概を記するにとゞめる.

本装置の機構は第4-a 圖に見られる如きものであつて, 懸濁粒子の沈降が進むにつれて天秤の腕は左に傾き, 遂に電氣接點 *J* が接觸して電磁石 *E* が働く. *D* は圓周に等間隔に 32 個の孔を空けた圓板でその孔の中に 1 個宛平衡用の球狀分銅を貯藏してお

り, 電磁石が動作する度に 1/32 回轉して分銅が 1 個宛皿 *S*<sub>2</sub> 上に落下され天秤が平衡する仕組になつてゐる. 第4-b 圖は沈降槽 *C* 及び秤皿 *A* の部分を擴大したものである.

本装置によつて得られた沈降曲線の實例を第5 圖に示す. 同圖は同一試料を繰り返し記録したものであつて, 比較的良好な再現性を示している.

測定手順としては, ガラス製の沈降槽 *C* に蒸溜水或は電解質水溶液 500c.c. を充たし, 秤皿でよく混合攪拌しながら硫酸燒滓の -325mesh 試料 15g を徐々に加へ, 更に個々の重質粒子が完

26) 水渡英二: 科學, 24 (1954), 466.

27) 金澤一雄: 水曜, 9 (1938), 495.

28) Wiegner, G.: Landw. Versuchsstate, 91 (1918), 41.

29) Kelly, W.J.: Ind. Eng. Chem. 16 (1924), 928.

30) Klein, A.: Am. Soc. Testing Materials, Symposium (1941); Proc. Am. Soc. Testing Materials, 41 (1941), 953.

31) Svedberg, Th. and Knud Estrup: Kolloid-Z. 9 (1911), 259.

32) 笠井圓爾, 瀧井重義: 大工試報告, 11回, 17號 (1931), 1.

33) 三宅義造: 大工試季報, 2 (1951), 1.

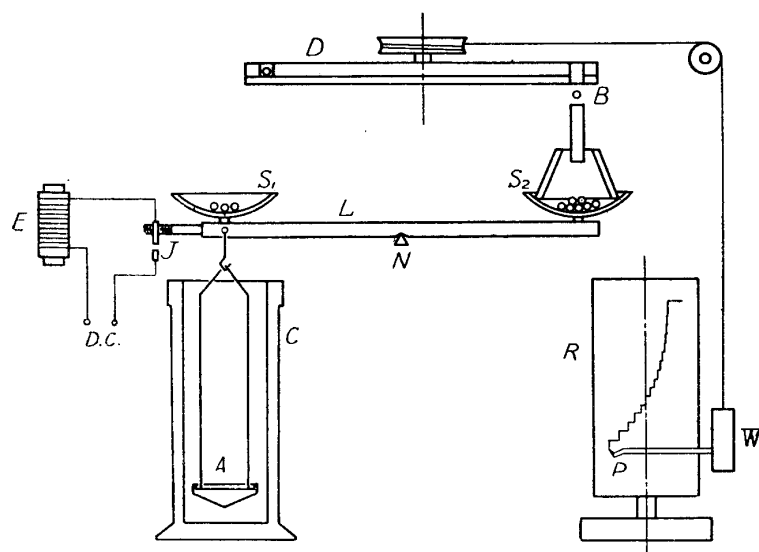
34) 大山 正, 八島三郎: 日鑛, 67 (1951), 108.

35) Wheeler, L.K. and E.S. Tricrett: Electronic Eng. 25 (1953), 402.

36) Morgan, J.D. and S.J. Pirson: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 183 (1949), 276.

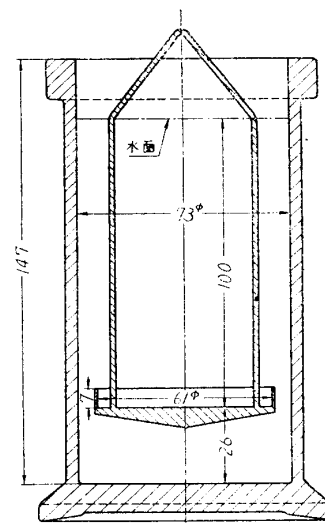
37) Sun, Sh. Ch. and E-An Zen: Bull. Inst. Mining Met. No. 559 (1953), 421.

全に分散する迄数分間攪拌する。溶液の pH は試料混合と同時に變化し、極めて急速に一定値に達したが猶平衡を完全にさせるため充分に餘裕をとつて 30 分間放置した。豫備浸漬の後、毎分 100~120 回の割合で 2 分間秤皿で液をよく攪拌し直ちに測定を開始した。



第4-a 圖 自動粒度測定器の機構の梗概圖

A: 秤皿 B: 球状分銅 C: 沈降槽 D: 圓板 E: 圓板回轉作動用電磁石 J: 電氣接點 L: 天秤腕 N: 双 P: 記録ペン R: 自記計 S: 分銅皿 W: 重錘

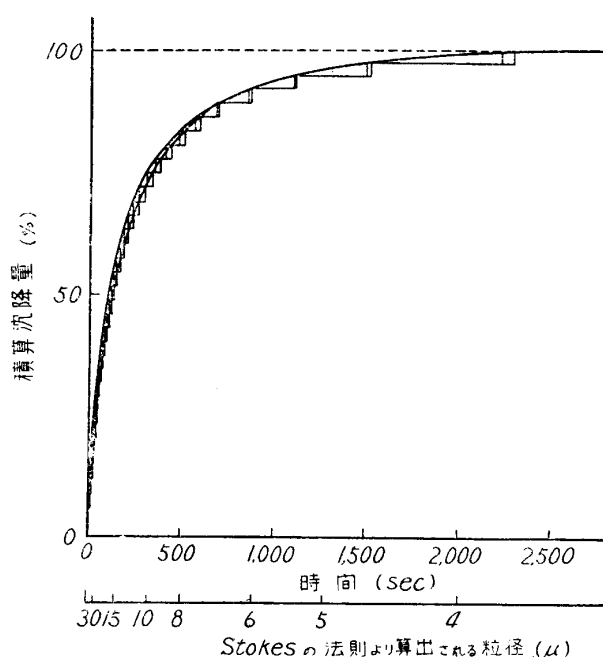


第4-b 圖 沈降槽及び秤皿の主要寸法

猶、溶液として 500c.c. をとつた場合に秤皿の上面より液面までの距離は略 10cm であつたが、各測定毎にこの高さを物指しによつて測定した。本装置は動作中は密閉されているが、測定前後の液温の差は略 1°C 以内であつた。測定温度 15°C の場合の温度 1°C の變化は、Stokes の沈降速度に於て僅か 2.5% の變化であり、粒子の大部分は沈降開始後数分或は 10 数分で沈積してしまふので、始めの液温をもつて測定時の液温とする事にした。溶液の粘度は液温及び加へた電解質の種類と量とによつて異なるが本實驗では溶液の粘度はその温度に於ける純水の粘度として計算し、電解質による粘度の變化は安定度の變化の中を含める事とした。

### iii) 測定法の検討

天秤法による測定の際微粒子懸濁液は混合のための攪拌の影響がなく、全く静止した均一の状態から沈降が始まるならば、粒子は重力によつて垂直に落下し、沈降が完了した時には始め秤皿上の液柱部分に分布していた全粒子が秤皿上に沈積し、その全重量に粒子の比重と水の比重の差を乗じた値が沈降量として記録上に現はねばならない。しかるに實際には測定前の攪拌のために、測定開始後暫らくは沈降槽中に液の環流を生じ、そのために秤皿上に沈積すべき粒子が押し流されて槽底に落下し、實際に秤皿上に沈積する量が理論的に考へられる値よりも小さくなることが考えられるが、實驗の結果得られたところも、その傾向を示している。

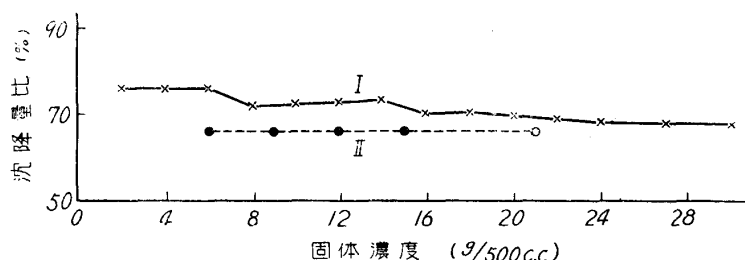


第5 圖 沈降曲線

試料: -325mesh バイレックスガラス 21g



此の沈降量比  $\{=(\text{実際に秤皿上に沈積した量})/(\text{理論上沈積すべき量}) \times 100\}$  が 100% にならぬ事は上述の如く攪拌によるものであるか、更にその値は常に一定なものであるか否かを確かめるために、懸濁液の濃度を廣範囲に変化させ、沈降量比をプロットしたところ硫酸燒滓に對し第6圖實線の如き結果が得られた。同圖は縦軸に沈降量比を取り、横軸に蒸留水中 500c.c. に加へた



第6圖 懸濁液濃度と沈降量比

I : -325mesh 硫酸燒滓

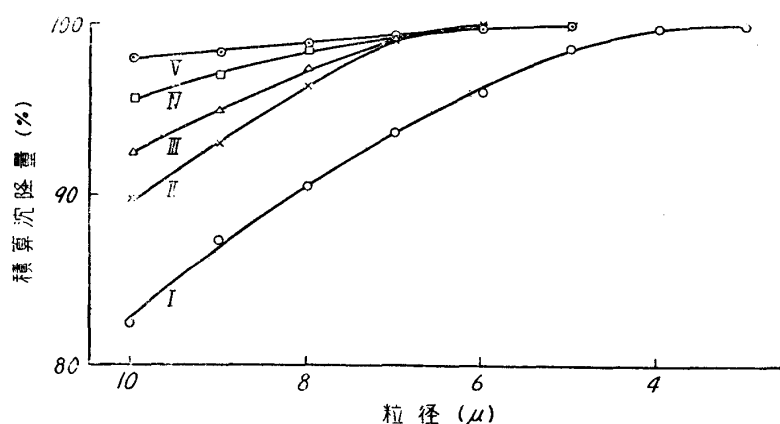
II : -325mesh パイレックスガラス

硫酸燒滓の重量を g 數で表はしたものである。第6圖の點線は同様の測定を粒度 -325mesh, 比重 2.463 のパイレックスガラスの粉末に就いて行つた結果である。第6圖によれば、ガラス粉末は濃度の如何に拘らず約66%の略々一定の沈降量比を示しているが、硫酸燒滓粉末の場合には多少の變動はあるが濃度の増加と共に若干減少する傾向を示している。此の事はガラス粉末は比重が比較的軽く且つ粒子が凝析しないために、攪拌によつて粒子が均一に分散され濃度の如何を問はず同様な流れの状態が再現されるため、等しい沈降量比を示すものと解釋される。しかるに硫酸燒滓は比重が大きく、濃度がある程度大になれば純水中でも凝析をおこし、且濃度が増すに従つて攪拌の状態が悪くなるため、次第に沈降量が減少するものと考えられる。濃度が低いところで硫酸燒滓の方がガラスより幾分沈降量比が大きいのは、比重の大きい粒子は環流によつて秤皿上から槽底に流下される事が少いためと推察される。

上述の現象は本方法によつて懸濁粒子の實際の粒度分布を決定する場合にかなりの誤差を伴ふであろう事を暗示するが、懸濁液の安定度を比較する場合には同一濃度に於て測定を行へば本方法を適用する事は充分可能であると考へられる。

#### 4. 實驗結果及考察

懸濁粒子の形を球と假定してこれに Stokes の法則を適用し、粒径  $r$  に相當する時間  $t$  を算出してこの時間  $t$  内に秤皿の上に沈積した粒子の全重量が懸濁液の濃度により如何なる變化を示すかを調べた。その結果を第7圖に示す。本圖より明かな如く硫酸燒滓の粉末は、純水中では極めて小なる固體濃度に於て既に凝析が始まり、濃度の増加と共に凝析の度合も増加する事が認められる。但し之の場合の固體濃度の變化は3の iii) に述べた如く、沈降量比の變化による誤差を伴ふ爲、第7圖に於て固體濃度の増加に伴ひ、沈降量比は僅に減少し、従つてその場合の安定度は實際より稍々大きく表はれている筈である。



第7圖 懸濁液濃度の影響

I : -325mesh 硫酸燒滓 2g/500cc

II : 同 4g/500cc

III : 同 8g/500cc

IV : 同 12g/500cc

V : 同 20g/500cc

硫酸燒滓の沈降に及ぼす影響を調べた實驗結果を纏めて圖示したものである。電解質としては NaCl, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 及び NaOH を使用した。従つて懸濁液の安

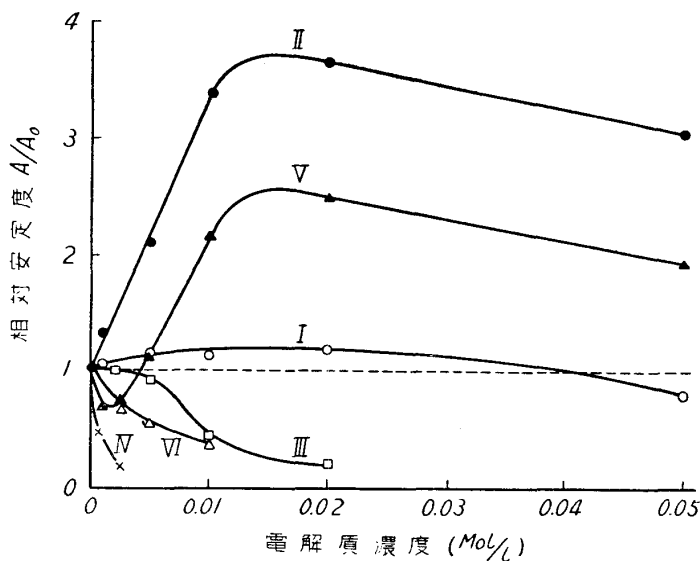
第8圖は諸種の電解質が硫酸

定性に影響を與へたイオンとしては次のものが考へられる。

陽イオン： $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$ .

陰イオン： $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{---}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{---}$ ,  $\text{OH}^-$ .

膠質學の説くところによれば<sup>1)~3)</sup> 一般に疎水性膠質の安定度は  $\zeta$ -電位によつて定まり、等電點に於て膠質は最も不安定になり、凝析し易くなるといわれている。膠質或は $1\mu$ 程度の微粒子の  $\zeta$ -電位が電解質の存在によつて變化される事は周知の如くである。<sup>1), 3), 5), 38)</sup> 同一の電解質でも其濃度によつて  $\zeta$ -電位の値は變化し、電解質が異れば  $\zeta$ -電位も亦影響を受ける。一般に粒子の荷電の符號と反對のイオンは其の及ぼす影響が大きく、殊に原子價の大なる程其作用は著るしくなる。膠質の安定には酸或はアルカリの影響も大であるが、これは  $\text{H}^+$  及び  $\text{OH}^-$  の影響であつて、1價のイオンの影響は主として之によるものと云はれている。



第8圖 電解質濃度と相對安定度

I :  $\text{NaCl}$                       II :  $\text{BaCl}_2$                       III :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
IV :  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$     V :  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$     VI :  $\text{NaOH}$

本實驗の結果は膠質に於ける上記の現象が眞膠質よりやゝ粗大な粒子よりなる懸濁液に於ても同様に起り得る事を實證したものと見做す事が出来るであろう。此の様な、懸濁液を膠質溶液と同様に考える事に就いては、Roberts<sup>39)</sup> も鑽石粉碎產物中に存在する眞の膠質部分は極く僅であるにも拘らず之等鑛泥は猶、眞の膠質が持つ多くの性質を示す事を認めており、更に之等の粗大粒子にまで膠質に於ける電氣二重層の考へを擴張する事が出来るであろうが、唯その場合に粗大な粒子が相互に衝突し得る程充分に Brown 運動が出来るかどうかといふ疑問が存在すると述べている。之に對して Gaudin<sup>40)</sup> は粒子が2乃至 $7\mu$ より小さくなれば凝析が起り得る事を、又城<sup>41)</sup> は  $\zeta$ -電位と重力によるエネルギーとの相關を論じ、石英粒子に於ては直徑が $0.3\mu$ になると  $\zeta$ -電位と重力とによるエネルギーが等しくなる事を計算によつて示している。之等の他にも鑛液に於ても膠質と同様な性質が見られる事を多くの研究者が發表している。

第8圖の結果に依れば、正の  $\zeta$ -電位を持つと云われる硫酸燒滓<sup>4)</sup> の粒子に對して陽陰イオンが共に1價の  $\text{NaCl}$  は懸濁液の安定性に殆ど影響を與へず、2價の陽イオンをもつ  $\text{BaCl}_2$  は優れた分散劑として作用している。亦多價陰イオンをもつ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  は夫々凝析作用を起こさせるが、2價の  $\text{CO}_3^{--}$  よりも3價の  $\text{PO}_4^{---}$  の方がより効果の大なる事が認められる。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  は始めその濃度が低いときには凝析を生じさせるが、濃度が $0.004\text{Mol/l}$ 附近からは逆に分散作用を起させている。此の様な現象は膠質に於ては既に研究され  $\zeta$ -電位が等電點をこえてその符號を變えるためであり、等電點に於て膠質は最も不安定で凝析し易く、 $\zeta$ -電位の絶対値が大になる程よく分散して安定であると云われている。即ち  $\text{P}_2\text{O}_7^{---}$  は始め硫酸燒滓の  $\zeta$ -電位を零に近づかせしめるが、遂には等電點を越して反對符號の電位即ち負の  $\zeta$ -電位を硫酸燒滓に生じせしめ、その絶対値が増加するに従つて次第に安定度を増大せしめるものと推

38) 城 溫三：日鑛，65 (1949)，381.

39) Roberts, E.J.: Mining Eng. 1 (1949), 61.

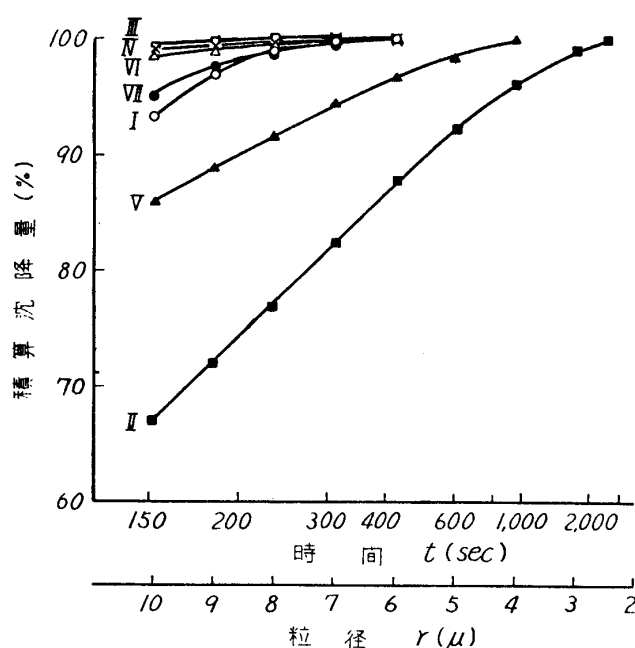
40) Gaudin, A.M.: Flotation, (1932), 48.

41) 城 溫三：選研彙，10 (1954)，57.

察される。亦  $\text{NaCl}$  は殆ど影響を及ぼさないのに比し、 $\text{NaOH}$  はよく凝析をおこさせ、その効果は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  よりも大である。之は1價のイオンの中でも  $\text{OH}^-$  は懸濁液或は膠質液の安定に特に大なる影響をもつといわれている事実とよく一致する。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{NaOH}$  については濃度の低い部分しか実験を行はなかつたが、これは更に濃度を増す時は沈降容積が著るしく増加し、秤皿より粒子が溢ふれて測定不可能となつたためである。従つて  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  も濃度を次第に増してゆけば  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  と同様な傾向を生ずるか否かを明かにすることは出来なかつたが、之に關しては今後他の方法によつて究明したいと思う。

相對安定度と電解質濃度との關係を表わした第8圖は、電解質の影響をみるには極めて好都合であるが、本圖には粒子の沈降量と時間の關係は全然表はされてをらず、實際の沈降速度がどの程度に短縮或は延長されたかを知るには他の表示法によらねばならない。第9圖は水温  $15^\circ\text{C}$ , 秤皿より液面迄の距離  $10.0\text{cm}$  の場合の沈降開始後の時間と沈降量の關係を、第8圖に於て相對安定



第9圖 沈降速度の變化

- I :  $\text{NaCl}$  (0.02 Mol/l)
- II :  $\text{BaCl}_2$  (0.02 Mol/l)
- III :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.01 Mol/l)
- IV :  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0.0025 Mol/l)
- V :  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (0.02 Mol/l)
- VI :  $\text{NaOH}$  (0.01 Mol/l)
- VII : 蒸溜水

度が略一定値に達した各電解質濃度に就いてのみ圖示したものである。猶横軸に併記した粒徑の尺度は  $10.0\text{cm}$  を  $t$  sec で落下する球の直徑を Stokes の自由沈降の式より計算した値を示す。同圖によれば、電解質を全然加へず蒸溜水に粒子を懸濁させた場合は、沈降開始後  $150\text{sec}$  で粒子の約  $95\%$  が沈積し、Stokes の式より算出される見掛けの粒徑が  $10\mu$  以上の粒子が大部分を占める事がうかがはれる。之に電解質として食鹽を  $0.02\text{Mol/l}$  加へた場合は沈降速度は殆んど變化しないが、焦性磷酸ソーダ或は鹽化バリウムを夫々  $0.02\text{Mol/l}$  加へた場合は、夫々沈降速度が遅くなり、特に鹽化バリウムの場合には  $95\%$  が沈降する迄に實に  $800\text{sec}$  を要している。電解質として苛性ソーダ ( $0.01\text{Mol/l}$ )、炭酸ソーダ ( $0.01\text{Mol/l}$ )、第3磷酸ソーダ ( $0.0025\text{Mol/l}$ ) を加へた場合には逆に沈降速度は増大し、何れの場合にも  $150\text{sec}$  以内に  $98\%$  以上が沈積する事が認められる。即ち電解質の添加が懸濁粒子の沈降速度に大なる影響を與

へる事が第9圖より知られるのである。

## 5. 總 括

本報に於ては重液材の回収に就ての基礎的な資料を與えるため、懸濁粒子の沈降と懸濁液の安定性との關係につき考察し、濃縮の等速沈降期間に相當する低濃度、微細粒度の場合の懸濁液の粒子の沈降に對する電解質の影響を、天秤式自動粒度測定裝置に依り、試料としては  $-325\text{mesh}$  硫酸燒滓を、試藥としては  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{NaOH}$  を用いて試験した。本研究に於て得られた結果を要約すれば下記の如くである。

(1) 懸濁液の安定度を「懸濁液が各時刻に於いて有する位置のエネルギーの總和をもつて表わす」と定義し、之より「沈降時間と粒子の殘留浮游量」及び「沈降時間と殘留浮游粒子のもつ位

置のエネルギー」の關係を論じた。

(2) 沈降時間と残留浮游量、及び沈降時間と残留浮游粒子のもつ位置のエネルギーの間には夫々次式が成立する。

$$W_F = \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} w(r) dr - \frac{Ct_1}{h} \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} r^2 w(r) dr \dots\dots\dots (2)$$

$$E_F = \frac{g}{2h} \int_{r=0}^{r=\sqrt{h/Ct_1}} (h - Cr_1^2 t_1)^2 w(r) dr \dots\dots\dots (4)$$

(3) 安定度の比較検討のためには新表示法として、各時刻に於ける残留浮游量の時間的積分値の比、即ち沈降曲線上の楔形面積の比である相對安定度なる尺度を考案した。

(4) 異種の懸濁液の安定度を比較するためには、それら懸濁液の楔形面積に等しい楔形面積をもつ均一球の理論沈降曲線の Reynolds 數を適用し、之を平均 Reynolds 數と名付けたが、懸濁材の比重が異なる場合には平均 Reynolds 數に懸濁材と懸濁媒の比重の差の平方根を乗じた値をもつて比較せねばならない。

(5) 上記表示法では時間と沈降量との關係が明瞭でなく、沈降の時間的變化を知る必要のある場合には沈降時間と積算沈降量の關係圖を求め、之によるのが便利である。

(6) 沈降天秤法に依つて懸濁液の安定度を測定する事の可否に就て検討した結果、固體濃度が異なる時は沈降量比の變化により正確な結果は得られないが、一定の固體濃度に於て安定度を比較する目的に對しては充分使用し得る事を實證した。

(7) 硫酸燒滓の微粒子は純水中では極めて稀薄な固體濃度で既にかなり凝集している事が認められた。

(8) 本實驗に用いた試料粒子は膠質粒子よりかなり粗大であつたにも拘らず、その懸濁液は膠質溶液と極似の性質を有し、電解質の添加により安定度の變化が認められた。即ち、硫酸燒滓の微粒子に對して一般に陽イオンは分散劑として、亦陰イオンは凝析劑として作用し、イオン價の大なるものほどその効果は大であり、特に  $\text{OH}^-$  は影響が大である。

(9) 分散劑としては  $\text{BaCl}_2$  或は  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  が優れており、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  は優れた凝析劑である。特に、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  は濃度の低い場合には凝析劑として作用するが、或濃度以上では逆に分散劑として作用する事が認められた。

選鑛製鍊研究所長小野健二博士は研究遂行上一方ならぬ援助を賜り、本報告の發表を許可された。岡好良教授、山崎太郎助教授、並に秋田大學鑛山學部鑛山學教室眞宮三男講師は研究遂行上終始懇篤なる示教を賜つた。

工學部鑛山工學科大山正教授は測定法に關し、北海道大學工學部鑛山學教室高桑健教授は研究方針に關し有益な助言を賜り、通商産業省石炭局技術課技官川島與志雄氏は文献を貸與され、仙臺通商産業局鑛山部鑛業課技官三輪公夫氏は種々援助を賜つた。

日本鑛業株式會社日立鑛業所は試料を提供された。

研究費の一部は昭和28年度文部省科學試驗研究費によつた。茲に記して深甚の謝意を表する。